

明細書

土壌固化剤

技術分野

本発明は、環境基準域に定められている pH 6.5～8.5 の液性を示す土壌固化剤に関する。尚、本願明細書においては、上記環境基準域を考慮し、pH 6.5～8.0 の一般的中性領域に加え、pH 8.0～8.5 までの弱塩基性領域も含めて中性と言う。

背景技術

1994年9月無機マテリアル学会、講演会資料において、石膏、石灰、セメントの研究動向が課題に挙げられ、不焼成セメントの研究開発がエネルギー的に、又、環境的に重要な要素であることが提案されたが、それ以来、石膏、石灰、セメント業界において従来に代る新たな環境改善に繋がる製品は登場せず今日に至っている。

不焼成セメントの代表例は石膏であり、中性で硬化する性質を利用して、広く建材や工業材料に利用されており、この他に、自硬性石灰、無水石膏系セメント、マグネシアセメント、酸化マグネシウム・硫酸マグネシウム系セメント、酸化亜鉛・塩化亜鉛系セメント、磷酸マグネシウム系セメント、磷酸カルシウム系セメント、鉄粉・塩化マグネシウム系セメント、カルシウムアルミネート・フッ化カルシウム系セメント、歯科用セメント、水砕スラグ・石膏セメント、アクリル酸塩・2～3価アルカリ金属セメント、耐酸セメント、シリカゾルセメント及び JP-B2563468 の酸化マグネシウムと炭酸オレフィンとからなる炭酸化硬化物等が知られている。

これらのセメント中、中性で固化するセメントは、石膏、無水石膏セメント、シリカゾルセメントであり、酸性域で硬化するセメントは、酸化亜鉛・塩化亜鉛系セメント、磷酸マグネシウム系セメント、磷酸カルシウム系セメント、鉄粉・塩化マグネシウム系セメント、歯科用セメントであり、アルカリ性域で硬化するセメントは、自硬性石灰、マグネシアセメント、酸化マグネシウム・硫酸マグネシウム系セメント、カルシウムアルミネート・フッ化カルシウム系セメント、水砕スラグ・石膏セメント、アクリル酸塩・2～3価アルカリ金属セメント、耐酸セメントである。又、耐水性は、歯科用セメント以外は何れも劣り、ポルトランドセメントに比較して物性が低いものが多く、また価格も高いため、実用に適さないセメントが多い。

一方、近年、廃棄した石膏が好硫酸塩菌により分解されて、硫化水素が発生する公害問題を引き起こし、管理型処理場に投棄する必要性が生じて、安価な材料でありながら廃棄費用が原材料費を超えるような状態にある。また一方、セメント及び石灰は、比較的簡単に硬化する性質を利用して広く用いられているが、pHが14と高く、廃棄する場合は中和して捨てなければならないため、中和に要する酸の費用が大きく、石膏以外で中性で硬化する既存物質が模索されていた。特に、土木分野及び直接動植物が接触する用途には、水溶性がなく、耐水性が高い硬化物が望まれており、普通セメントに匹敵する物性と安全性の点からも、且つ安価で経済的に広く利用できる物質が望まれている。

不焼成セメントに分類される硬化物にオキシクロライドセメントがあり、耐水化剤として硫酸マグネシウムが用いられている、又、酸化マグネシウムと硫酸マグネシウム溶液からなるセメントがJP-A10-316967号により公知であり、硫酸マグネシウムと酸化マグネシウムの混合物が、速効性マグネシア肥料として用いられているが、何れも耐水性と強度の面からセメントとしての評価は低く、国内での需要は少ない。

発明の開示

このような状況の下、土壌固化剤として耐水性、強度に優れ、環境に影響しない中性の固化剤が求められており、且つ既存化学物質であること、及び資源的に豊富で容易に入手でき、製造が容易な物質が要求されている。

本発明者は、長期にわたる検討の結果、塩基性マグネシウムオキシサルフェイトが水熱合成法により合成されており、水酸化マグネシウム又は酸化マグネシウムと硫酸マグネシウムが合成原料であることに注目し、更に、この生成物の液性がpH 8.5近くであること、結晶水を持たない非晶質無水マグネシウムオキシサルフェイトの場合は簡易な合成方法がとれると考え、水熱合成方法でない非晶質無水マグネシウムオキシサルフェイトの合成方法を検討するに至った。

更に鋭意研究開発の結果、酸化マグネシウムと硫酸マグネシウムを混合して、105℃以上で加熱すると中性非晶質マグネシウムオキシサルフェイトが生成すること、更に硫酸を直接酸化マグネシウムに反応させても得られることを発見し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、酸化マグネシウム3～5モルに濃硫酸1モルを攪拌しながら添加し、反応温度105℃以上で反応させることにより調製した中性無水マグネシウムオキシサルフェイトを有効成分とする土壌固化剤である。

また、本発明は、酸化マグネシウム3～5モルに硫酸マグネシウム1モルを加え、105℃以上の加熱下で反応させることにより調製した中性無水マグネシウムオキシサルフェイトを有効成分とする土壌固化剤である。

本発明はさらに、上記の中性無水マグネシウムオキシサルフェイト100重量部に、石膏2～15重量部、凝結遅延剤としてケトカルボン酸又はオキシカルボン酸0.5～10重量部を添加してなる土壌固化剤組成物である。また、本発明は、上記中性無水マグネシウムオキシサルフェイトの土壌固化剤としての用途または上記中性無水マグネシウムオキシサルフェイトを用いて土壌を固化する方

法も提供する。

本発明は、石膏に代わり中性で固化する新規中性無水マグネシウムオキシサルフェイト及び中性無水リン酸マグネシウムオキシサルフェイトを主原料とする土壌固化剤、更に適度な凝結時間を得る手段として、石膏や凝結遅延剤であるケトカルボン酸又はオキシカルボン酸を添加して適度なポットライフを獲得した土壌固化剤組成物であり、この様にして得られる水硬性組成物は、石膏と異なり耐水性があり、高強度で耐熱性が高く、アルミナセメントに近い早強性を有し安価で、土壌固化性の良好な性質と重金属類の安定化に寄与するキレート能を持ち、環境に優しい新規固化剤である。

また更に、排煙脱硫に伴う硫酸用途が余剰をきたし、排煙脱硫石膏の用途転用として本発明は好適で、蛇紋岩等の未使用資源の活用と相まって本発明の意義は大きい。

発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。上記の通り、中性無水マグネシウムオキシサルフェイトの効率的な製造法について検討した結果、マグネシウムと硫酸の当量を変化させて、硫酸1モルに対し、マグネシウム3～5モルの場合、有用な各種の無水マグネシウムオキシサルフェイトが得られること、並びに反応温度条件が105℃以上であること、反応開始には加熱が必要であることを見出した。これにより、酸化マグネシウムと硫酸マグネシウムとを溶液で反応させた、従来の酸化マグネシウム・硫酸マグネシウム混合物と異なり、安定な配位化合物の無水物を作り、これを水和させるものであり、混合物を水和させるのと異なり化学的に合成された無水マグネシウムオキシサルフェイトの水和物物性は、優れた強度と耐水性を有している。

又、酸化マグネシウムと硫酸の反応当量は、硫酸マグネシウムがモル:モルの反

応生成物から硫酸 1 モルに対し酸化マグネシウム 4 モルまでが中性であり、硫酸 1 モルに対し酸化マグネシウムが 5 モルでは、pH 8.5 の弱アルカリ性（但し、前述の通り、本願明細書ではこの pH 8.5 までを中性と言う）であることを発見した。一方、硫酸 1 モルと酸化マグネシウム 1～2 モルでは水溶性で、無水硫酸マグネシウムも硬化する性質がなく、酸化マグネシウム 2 モル以上の水に不溶性が生じる塩から、硬化する性質が現れ、耐水性は低いながら固化するため、実用的な硬化物は、酸化マグネシウム 3 モル以上でなければならないことを見出した。この発見により、従来の技術では困難であった、環境基準域に定められている pH 6.5～8.5 以内の液性を示す固化剤が製造可能になった。

また、本発明では、基本的に酸化マグネシウムを原料とするが、原料となるマグネシウム源は、資源的に安価な蛇紋岩、カンラン岩、ズン岩、頑火石、ホルステライト、タルク、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどのマグネシウムを 15% 以上含む鉱物又は水酸化物、酸化物の何れかを使用でき、2 種類以上を混合して使用することが可能である。

反応条件として、無水物を直接得るには 105℃ 以上の反応温度を必要とし、原料により加熱又は硫酸の反応熱により発熱して合成できる場合と、含水した反応生成物を 105℃ 以上に加熱して無水物を得る方法が行える。即ち合成条件は原料により異なり、原料が結晶水を有する場合や希硫酸を使用する場合には、加熱して乾燥するか、反応中に発熱を利用して水分を水蒸気として反応系から追いつ出す必要がある。

また、硫酸マグネシウムを硫酸源とする場合は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、酸化マグネシウムを原料とする必要があり、発熱を伴わないため加熱する必要がある、但し、硫酸を併用する場合はこの限りでない。この反応方法において目的とするモル比の異なる合成物は、予め硫酸マグネシウムを所定量だけ反応させ後に、硫酸を添加して目的とするモル比に調整する必要がある。

最も簡易な無水マグネシウムオキシサルフェイトの合成方法は、酸化マグネシウムに硫酸を直接反応させる方法があり、硫酸 1 モルに対し酸化マグネシウム 4 ～ 5 モルが好ましく、中性の無水マグネシウムオキシサルフェイトが得られる、反応条件は 105℃ 以上で硫酸濃度は関与しない。

塩基性炭酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムを原料とする場合は、所定の硫酸を反応させた後、未反応の塩基性炭酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムを酸化マグネシウムにするために 900℃ 以下で焼成して、焼成と同時に硫酸マグネシウムと反応させて、無水マグネシウムオキシサルフェイトとする合成方法があり、1000℃ 以上では硫酸マグネシウムが分解するため、焼成温度に注意する必要がある。

又、更に蛇紋岩、カンラン岩、ズン岩、頑火石、ホルステライト、タルク等の含マグネシウム鉱物を原料とする場合は、2 法があり、一つは、粉碎した原料に直接硫酸を反応させ、必要により加熱して反応を完結させ、都合により反応を完結させるために熟成時間を設ける必要があり、得られた硫酸マグネシウムを用いて更に酸化マグネシウムと反応させる方法である。この方法における酸化マグネシウムは、蛇紋岩、カンラン岩、ズン岩、頑火石、ホルステライト、タルクを 900℃ 以上で焼成したものであり、又は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム焼成物の酸化マグネシウムなどを混合して反応させても良い。

もう 1 法は、予め蛇紋岩、カンラン岩、ズン岩、頑火石、ホルステライト、タルクを 900℃ 以上で焼成し、これに硫酸を所定量添加して反応させ、生成した硫酸マグネシウムに未反応の酸化マグネシウムを反応させる方法である。

更に、本発明の応用例として、重金属安定化に有用な無水マグネシウムオキシサルフェイト・燐酸マグネシウム混合物を土壌固化剤の有効成分とすることもできる。

かかる無水マグネシウムオキシサルフェイト・燐酸マグネシウム混合物を得る

には、硫酸及び燐酸の混酸（硫酸 70%：燐酸 30%程度のもの）を使用し、上記無水マグネシウムオキシサルフェイトの合成に準じた手法により、無水マグネシウムオキシサルフェイト・燐酸マグネシウムを同時に合成する方法及びリン鉱石と硫酸を用いる方法及び酸性燐酸塩、ピロリン酸塩、重焼リン、ダブリン、熔リンを混合物として添加する方法などが挙げられる。これらは、合成方法と混合物添加方法を目的により使い分けることができ、予め合成したい任意の無水マグネシウムオキシサルフェイトに結晶水を有する燐酸塩を混合して加熱脱水しても良い。これらも無水物を得るには反応温度を 100℃ 以上に加熱すると生成する。反応当量は非常に緩やかで混合物に近い当量関係にあり、反応生成物は水溶性が消失していることで容易に確認できる。

本発明の中性無水マグネシウムオキシサルフェイト、無水マグネシウムオキシサルフェイト・燐酸マグネシウム混合物は、そのまま土壌固化剤として使用することも可能であるが、凝結時間が数分以内で非常に早く凝結し、硬化時の発熱量も高いため、一般的な固化剤としての利用が困難である場合もある。

これを緩和する方法としては、中性無水マグネシウムオキシサルフェイト、無水マグネシウムオキシサルフェイト・燐酸マグネシウム混合物 100 重量部に対し、石膏 2～15 重量部、凝結遅延剤としてケトカルボン酸又はオキシカルボン酸 0.5～10 重量部を添加することにより、水和時間を調節する方法が有効である。

また、本発明の更なる応用例として、酸化マグネシウムと硫酸（または硫酸マグネシウム）との反応系に石膏を加え、中性無水マグネシウムオキシサルフェイト石膏混合物を作成し、これを土壌固化剤の有効成分とすることも可能である。

従来、中性で固化する石膏は、耐水性に劣りこれを改善する試みが多数されているが、石膏本来の物性を維持したままで耐水性を出すことが困難であり、これらの方法は今日行われなくなりつつあり、スラグ石膏板などは唯一残された製品

である。

本発明では、中性無水マグネシウムオキシサルフェイトによって石膏に代わる物性の他に、従来の土壌固化剤、超早強セメントを凌ぐ物性を有し、特に土壌の固化に環境基準値の範囲内のpHで固結させることを可能にした。この為、生物に対する影響が少なく、溶出物がセメントの1/60など安全性が高い、物理的強さは、ピッカス硬度が7.0と高く、圧縮強さはポルトランドセメントに比較して28日強さが100N/mm²以上である。この為、固化剤としての用途以外に、無機接着剤として、様々な材料のバインダーとして利用することができ、鋳型、研磨材、耐火材、建材などの用途が挙げられる。

土壌の固化については、軽焼マグネシア+リン酸塩、磷酸肥料及び炭酸塩等の従来の混合物型の欠点がなく、硫酸マグネシウム1分子に3～5分子の酸化マグネシウムが配位した配位化合物を基本構造とするため、水に対する溶解度が低く、成分の水和時の溶脱が無く混合物に有りがちな成分の偏在が無く、固溶体と同様な化合物の水和反応による硬化を行うことができる。

又、本発明では、中性無水マグネシウムオキシサルフェイトに各種の磷酸塩又は磷酸肥料を混合、又は、磷酸と硫酸の混合酸及びリン鉱石を混合して硫酸と反応させる方法により、マグネシウム磷酸アパタイト誘導体のキレート能を有する中性無水磷酸マグネシウムオキシサルフェイト固化剤を得ることができる。

従来、重金属類の安定化処理は、セメント固化又は、熔融が主体でセメント固化ではセメントとキレート剤の併用であり、セメントのpHが高いため鉛とカドミウムが混合した状態では何れか一方の安定化が困難であり、水銀のキレート化による安定化処理は最も困難であった、中性で固化する性質は重金属類のアルカリ性で水酸化物を生成する物質に特に有効であり、酸化物から水酸化物になった場合の溶解度が高くなる物質の性質を抑制できる利点大きい。又、硫酸マグネシウム・酸化マグネシウム・リン酸塩型の欠点である、硫酸マグネシウムの溶解

度の高さによる植生への生育障害を低減でき、カドミウム汚染土壌への摘要性が改善される。この無水マグネシウムオキシサルフェイト・リン酸マグネシウム混合物は、水和時にリン酸がクエン酸可溶の形で溶出し、重金属類とリン酸キレートを生成した後、酸化マグネシウムと反応してリン酸アパタイトを形成して固化する反応と硫酸マグネシウム・酸化マグネシウムコンパウンドの固化反応が同時に進行する、混合水和反応系で結晶水は8分子の水を含む水和物を生成する。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものでないのは勿論である。

実施例1

酸化マグネシウム（純度87.3%）200重量部に硫酸マグネシウム1水塩138重量部を混合して、攪拌しながら110℃に加熱すると、水蒸気を発生しながら反応して、中性無水マグネシウムオキシサルフェイトが収率89.6%で得られた。これを10g取り、水100ccに分散させてpHを測定すると8.5であった。

実施例2

軽焼マグネシア（協和化学製）240重量部に攪拌しながら濃硫酸100重量部を添加して、発熱させながら反応させたところ、反応温度120～140℃で反応が完結した。得られた白色粉末は、中性無水マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。このものは実施例1と同様のpHを示した。

実施例3

酸化マグネシウム（純度97.3%）200重量部に硫酸マグネシウム1水塩138重量部を混合して、攪拌しながら110℃に加熱すると、水蒸気を発生し

ながら反応して、中性無水マグネシウムオキシサルフェイトが収率96%で得られた。これに濃硫酸32重量部を攪拌しながら徐々に添加すると発熱しながら反応し、得られた粉末のpHを測定すると7.5であり、X線解析の結果、無水5マグネシウムオキシサルフェイトであった。

実施例4

軽焼マグネシア（協和化学製）200重量部に攪拌しながら濃硫酸100重量部を徐々に添加して、発熱させながら反応させたところ、反応温度120～140℃に達し、反応が完結した。得られた白色粉末は、無水5マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。又、実施例3と同様のpHを示した。

実施例5

軽焼マグネシア（協和化学製）160重量部に攪拌しながら濃硫酸100重量部を徐々に添加して、発熱させながら反応させたところ、反応温度120～130℃に達し、反応が完結した。得られた白色粉末は、無水4マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。又、実施例3と同様のpHを示した。

実施例6

軽焼マグネシア（協和化学製）120重量部に攪拌しながら濃硫酸100重量部を徐々に添加して、発熱させながら反応させたところ、反応温度120～130℃に達し、反応が完結した。得られた白色粉末は、無水3マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。又、実施例3と同様のpHを示した。

比較例1

軽焼マグネシア（協和化学製）80重量部に攪拌しながら濃硫酸100重量部を徐々に添加して、発熱させながら反応させたところ、反応温度120～130℃

に達し、反応が完結した。得られた白色粉末は、無水2マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。又、実施例3と同様のpHを示した。

しかしながら、この無水2マグネシウムオキシサルフェイト100重量部に水70重量部を混合して、15分後に硬化させ、7日後に28日間水中養生を行い重量測定をすると、2.3%の重量減少が認められ耐水性が劣ることが認められた。同様の試験を実施例1～6で得た化合物について行つたところ、重量の減少は認められなかった。

実施例7

マグネサイト（塩基性炭酸マグネシウム）を50メッシュ以下の粉末に粉碎し、この粉末548gを攪拌しながら、濃硫酸100重量部を徐々に添加すると炭酸ガスを発生しながら反応した。硫酸添加後に120℃に加熱し、更に850℃に加熱して反応を完結させた。得られた白色粉末は、塩基性無水6マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。この粉末は、上記同様のpH測定で9.4を示した。

同様に、マグネサイト（塩基性炭酸マグネシウム）を50メッシュ以下の粉末に粉碎し、この粉末457gを攪拌しながら、濃硫酸100重量部を徐々に添加すると炭酸ガスを発生しながら反応した。更にこれを850℃に加熱し得られた白色粉末は無水5マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。

同様に、マグネサイト（塩基性炭酸マグネシウム）を50メッシュ以下の粉末に粉碎し、この粉末365gを攪拌しながら、濃硫酸100重量部を徐々に添加すると炭酸ガスを発生しながら反応した。更にこれを850℃に加熱し得られた白色粉末は無水4マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。この粉末100重量部に水60重量部を加え、混合すると激しく発熱し

て4分後にスラリー温度は100℃に達し固化した。

同様に、マグネサイト（塩基性炭酸マグネシウム）を50メッシュ以下の粉末に粉碎し、この粉末274gを攪拌しながら、濃硫酸100重量部を徐々に添加すると炭酸ガスを発生しながら反応した。更に850℃に加熱して得られた白色粉末は無水3マグネシウムオキシサルフェイトであることがX線解析で確認された。

実施例 8

純蛇紋岩50メッシュ粉碎品300重量部に濃硫酸300重量部を加えて、100℃以下で反応させ、1日放置し、これに酸化マグネシウム600重量部を混合し、110℃に加熱して4時間反応させ、水を蒸散させた。得られた灰色粉末はシリカを含む無水5マグネシウムオキシサルフェイトで収率82%であった。

この無水5マグネシウムオキシサルフェイト100gに無水石膏粉末40gと無水クエン酸0.2gを添加し混合して得られた固化剤は、始発2時間45分、終結3時間57分であり、JIS5210に準じた試験で、1日圧縮強さ5.7N/mm²、28日圧縮強さ45.6N/mm²であった。

実施例 9

900℃で焼成した、純蛇紋岩50メッシュ粉碎品480重量部に濃硫酸300重量部を加えて、100℃以下で反応させ硫酸マグネシウムを生成させ、これに焼成蛇紋岩粉末560重量部を加えて110℃で3時間反応させ、水を蒸散させて反応を完結した。得られた灰色粉末は収率79%で珪酸を含む無水5マグネシウムオキシサルフェイトであった。

この粉末を300メッシュ以下に粉碎して、粉末100重量部に対し水60ccを加えて混合すると、20℃で始発23分、終結54分であった。更に無水石膏10%、無水クエン酸0.5%を添加した粉末は、始発1時間54分、終結2時間31分であった。尚、このpHは7.8である。

実施例 10

合成ホルステライト粉末 700 重量部に 50%硫酸 200 重量部を混合しながら添加し、6 時間反応させ 1 日放置熟成後に 110℃に加熱して水分を蒸散させ、得られた褐色粉末を 300 メッシュに粉碎して、珪酸を含む無水 5 マグネシウム オキシサルフェイトを得た。

この粉末に無水石膏 10%、無水クエン酸 0.5%を添加した粉末は、始発 1 時間 24 分、終結 2 時間 16 分で、JIS 5210 に準じた試験で、28 日圧縮強さは 44.3 N/mm²であった。

実施例 11

頑火石粉末 100 重量部に 50%硫酸 200 重量部を攪拌しながら添加し、60℃で 3 時間反応させた。その後加温して 100℃にして水分を蒸散させ残渣に酸化マグネシウム 200 重量部を加えて、110℃で 3 時間反応させた。得られた褐色粉末を粉碎後、無水石膏 10%、無水クエン酸 0.5%を添加し、この粉末 100 重量部に水 60 重量部を添加して凝結試験を行った結果、始発 1 時間 14 分、終結 2 時間 03 分であった。

実施例 12

水酸化マグネシウム（ブルサイト）粉末 120 重量部と石灰岩 20 重量部の混合物に濃硫酸 210 重量部を混合機中で反応させ、これに酸化マグネシウム 400 重量部を加えて 110℃に加熱して 3 時間反応させた。この反応生成物を粉碎して 300 メッシュ以下とし、この粉末 100 重量部に対し 2 ケトグルコン酸ソーダ 0.4 重量部を添加した。この粉末 100 重量部に水 60 重量部を加えて凝結試験を行ったところ、始発 1 時間 28 分、終結 1 時間 37 分であった。また、JIS 5210 に準じた試験で、28 日圧縮強さは 54.4 N/mm²であった。

実施例 13

水酸化マグネシウム 58 重量部と酸化マグネシウム 120 重量部の混合物を攪

拌しながら、50%硫酸200重量部を徐々に加えて反応させたところ、硫酸添加後に120℃に加熱し完全に水蒸気の発生がなくなるまで2時間を要し、最終温度は140℃に達した。この粉末について凝結試験をすると、 $W/C=0.6$ で、始発15分24秒、終結34分48秒(20℃)であった。尚、このもののpHは7.4であった。

実施例14

50%硫酸330重量部を攪拌しながら、燐鉱石粉末60重量部と水酸化マグネシウム290重量部の混合粉末に添加し、2時間後に110℃に加熱して水分を完全に留去した。この粉末を更に180℃で簡素した後、200メッシュ以下に粉碎した。この生成物は無水5マグネシウムオキシサルフェイトとリン酸カルシウム・マグネシウム及び無水石膏の混合物であり、この粉末100重量部に無水クエン酸0.5重量部を添加して凝結試験を行ったところ、始発1時間28分、終結2時間6分であった。

更に、この粉末をカドミ汚染土壌(3.5ppm含有)100重量部に対し7重量部混合添加した土壌は、3ヶ月後の溶出の結果、0.026ppmに減少した。

実施例15

硫酸マグネシウム1水塩138重量部に酸化マグネシウム250重量部を混合し攪拌しながら加熱して、濃硫酸1.2重量部を添加すると、水蒸気を発生しながら発熱して3時間後に反応が完結した。これに重焼リン粉末70重量部及び無水石膏35重量部、無水クエン酸3重量部を添加混合して製品とした。この製品の凝結時間は、始発1時間14分、終結1時間38分で、JIS5210に準じた試験で、28日圧縮強さは44.3N/mm²であった。尚、このスラリーのpHは7.6であった。

実施例16

軽焼マグネシア（協和化学製）200重量部に攪拌しながら濃硫酸100重量部を徐々に添加して、発熱させながら反応させた。更に89%リン酸12重量部を添加すると、反応温度は120～140℃に達し反応が完結した。得られた白色粉末は、無水4マグネシウムオキシサルフェイトと酸性リン酸マグネシウムの混合物であることがX線解析で確認された。又、実施例3と同様のpHを示した。

請求の範囲

1. 酸化マグネシウム 3～5 モルに濃硫酸 1 モルを攪拌しながら添加し、反応温度 105℃ 以上で反応させることにより調製した中性無水マグネシウムオキシサルフェイトを有効成分とする土壌固化剤。
2. 酸化マグネシウム 3～5 モルに硫酸マグネシウム 1 モルを加え、105℃ 以上の加熱下で反応させることにより調製した中性無水マグネシウムオキシサルフェイトを有効成分とする土壌固化剤。
3. 請求項 1 又は 2 記載の中性無水マグネシウムオキシサルフェイト 100 重量部に、石膏 2～15 重量部、凝結遅延剤としてケトカルボン酸又はオキシカルボン酸 0.5～10 重量部を添加してなる土壌固化剤組成物。
4. 請求項 1 又は 2 記載の中性無水マグネシウムオキシサルフェイトの土壌固化剤としての用途。
5. 請求項 1 又は 2 記載の中性無水マグネシウムオキシサルフェイトを用いて土壌を固化する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K17/02, 17/06, 17/14, 17/42, C01F5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K17/02, 17/06, 17/14, 17/42, C01F5/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 10-504512 A (BARAN ADVANCED MATERIALS (94) LTD.), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims & WO 95-32930 A1 & AU 2604495 A & ZA 9504159 A & FI 964822 A & EP 765296 A1 & US 5645637 A & BR 9507906 A & KR 97703288 A & CN 1149864 A | 1-5 |
| A | JP 11-293244 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims (Family: none) | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2005 (26.04.05)Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 11-349943 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2001-19957 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims (Family: none) | 1-5 |